

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 776 514**

②1 N° d'enregistrement national : **98 03761**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 9/107, A 61 K 7/48, 7/02

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 26.03.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.10.99 Bulletin 99/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BARA ISABELLE, LEMANN  
PATRICIA, TOURNILHAC FLORENCE et COLLETTE  
ANNICK.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 EMULSION E/H, COMPOSITION COMPRENANT UNE TELLE EMULSION ET UTILISATION EN COSMETIQUE,  
PHARMACIE OU HYGIENE.

⑤7 La présente invention a pour objet une émulsion eau-  
dans-huile stable, à usage cosmétique, pharmaceutique ou  
hygiénique, comprenant une phase aqueuse et une phase  
grasse comprenant une huile de silicone, caractérisée par le  
fait qu'elle comprend au moins une silicone oxyalkylénée  
substituée en  $\alpha-\omega$ , l'émulsion ayant une viscosité allant de  
100 cps à 200 poises, à 25°C et au taux de cisaillement de  
200 s<sup>-1</sup>. Elle a également pour objet les compositions com-  
prenant une telle émulsion, ainsi que ses applications dans  
le domaine cosmétique.

**FR 2 776 514 - A1**



**EMULSION E/H, COMPOSITION COMPRENANT UNE TELLE EMULSION ET  
UTILISATION EN COSMETIQUE, PHARMACIE OU HYGIENE**

5

La présente invention a pour objet des émulsions eau-dans-huile (E/H), des compositions à usage cosmétique, pharmaceutique ou hygiénique ou dermatologique, comprenant une telle émulsion ainsi que leur utilisation dans les  
10 domaines cosmétique, pharmaceutique, dermatologique et/ou de l'hygiène.

Ces compositions peuvent constituer des produits de soin de la peau, y compris le cuir chevelu, et/ou des produits de maquillage de la peau, des muqueuses (lèvres ou intérieurs des paupières), des semi-muqueuses (lèvres), des fibres  
15 kératiniques (cheveux, cils, ongles) ou encore des produits de maquillage du corps.

Les compositions de maquillage, en particulier de fonds de teint se présentent généralement sous forme de crème plus ou moins fluide comprenant des corps  
20 gras tels que des huiles et une phase particulière généralement composée de charges et de pigments.

On cherche en général à introduire dans la phase grasse des composés tels que les silicones qui apportent de la douceur et de la fluidité. Toutefois, il est connu  
25 que plus la teneur en huile de silicone augmente, plus l'obtention d'une émulsion E/H stable est difficile non seulement dans le temps mais également lorsqu'elle est soumise à d'importantes variations de température. En effet, la fluidité de la formule peut être à l'origine de phénomènes d'instabilités au cours du temps, tels que relargage d'huile en surface, sédimentation des pigments, épaississement,  
30 etc...

Dans le but de diminuer ces phénomènes, il a été proposé dans US 4.698.178 d'utiliser une nouvelle classe de tensioactifs siliconés associés à des polyols pour les températures basses et à des électrolytes ou à des savons métalliques pour les températures élevées.

5

*L'amélioration de la stabilité des émulsions E/H a également été étudiée dans la demande EP 331.833 qui décrit l'utilisation de silicones oxyalkylénés associés à des argiles minérales gonflables à l'eau et dans la demande EP-A-612 517 qui préconise l'utilisation d'une association d'une silicone à groupements oxyalkylène et alkyle pendants avec un agent gélifiant et/ou épaississant.*

10

Néanmoins, ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, les muqueuses ou les semi-muqueuses, présentent l'inconvénient de transférer. On entend par là que la composition est susceptible de se déposer, au moins en partie, sur certains supports avec lesquels elle est mise en contact, tels que, par exemple, un verre, un vêtement ou la peau.

15

En se déposant, ladite composition laisse une trace sur ledit support. Il s'en suit donc une persistance médiocre de la composition sur la peau ou les muqueuses, d'où la nécessité de renouveler régulièrement son application.

20

Par ailleurs, l'apparition de traces inacceptables sur certains vêtements et notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

25

Un autre inconvénient de ces compositions réside dans le problème de migration. On a en effet constaté que certaines compositions avaient tendance à se propager à l'intérieur des ridules et/ou des rides de la peau, dans le cas des fonds de teint ; dans les ridules qui entourent les lèvres, dans le cas des rouges à lèvres ; dans les plis de la paupière, dans le cas des fards à paupières. On a également constaté, dans le cas notamment des fards à paupières, l'apparition de stries dans le maquillage, générées par les mouvements des paupières.

30

Tous ces phénomènes engendrent un effet inesthétique que l'on souhaite bien évidemment éviter.

Le but de la présente invention est de fournir une émulsion eau-dans-huile qui présente une bonne stabilité, tout en conservant de bonnes propriétés cosmétiques. En particulier, il est recherché de pouvoir disposer d'une émulsion eau-dans-huile stable qui ne transfère pas après son application, notamment sur la peau.

Il a maintenant été découvert de façon inattendue et surprenante que par l'emploi d'une silicone oxyalkylénée particulière, il était possible d'obtenir des émulsions E/H ayant une viscosité particulière, ces émulsions ayant non seulement une bonne stabilité dans le temps mais encore vis-à-vis des variations de température et présentant de plus d'excellentes propriétés cosmétiques ainsi qu'une bonne résistance au transfert.

La présente invention a donc pour objet une émulsion eau-dans-huile, comprenant une phase aqueuse et une phase grasse comprenant une huile de silicone, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une silicone oxyalkylénée substituée en  $\alpha$ - $\omega$ , la composition ayant une viscosité allant de 100 cps à 200 poises, cette viscosité étant mesurée à 25 °C à un taux de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>.

Un autre objet de l'invention concerne une composition, en particulier à usage cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique, comprenant une émulsion telle que définie ci-dessus.

L'invention porte également sur un procédé de traitement non thérapeutique de la peau et/ou des fibres kératiniques, notamment un procédé de maquillage, consistant à appliquer sur la peau et/ou sur les fibres kératiniques une émulsion et/ou une composition telles que définies ci-dessus.

L'émulsion E/H selon l'invention répond parfaitement aux normes de stabilité soit :

- résistance à l'épreuve de centrifugation à 4000 tr/mn pendant 1 heure,
  - résistance au vieillissement à température ambiante (25 °C) pendant 2 mois à température ambiante (25 °C) et ainsi qu'à 45 °C,
- 5    - résistance à 8 cycles successifs de 8 heures chacun dont les températures s'échelonnent de -20 °C à +20 °C.

L'émulsion selon l'invention répond aux critères suivants :

- 10    - elle a et conserve au cours de ces tests un aspect macroscopique et microscopique homogène et stable (globules finement dispersés, absence de relargage) et
- sa viscosité est constante au cours du temps.

- 15    L'émulsion selon l'invention présente également une très bonne résistance au transfert. De plus, l'émulsion appliquée sur la peau présente l'avantage de ne pas migrer dans les plis de la peau en particulier sur les paupières et/ou les rides du visage, en particulier au niveau des lèvres et des yeux, et de leurs contours (patte d'oie).

20

On a constaté que l'émulsion utilisée selon l'invention s'applique et s'étale facilement de façon homogène, sans laisser de sensation de gras et présente de bonnes propriétés cosmétiques. Le film obtenu présente également une texture légère et reste confortable à porter tout au long de la journée.

25

Par ailleurs, il est possible d'ajouter à l'émulsion selon l'invention d'autres adjuvants tels que des huiles et/ou des poudres (pigments et/ou charges) tout en conservant une émulsion stable. L'émulsion est donc compatible avec un grand nombre d'adjuvants cosmétiques.

30

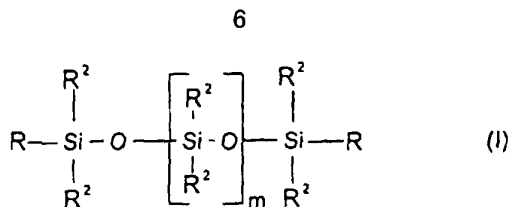
L'émulsion selon l'invention possède par ailleurs de bonnes qualités sensorielles notamment une grande facilité d'application, du confort, de la douceur, une bonne matité et une bonne couvrance, de l'uniformité et de la tenue.

- 5 L'émulsion selon l'invention comprend une silicone oxyalkylénée substituée en  $\alpha$ - $\omega$ .

Dans tout ce qui suit ou qui précède, on entend désigner par silicone, en conformité avec l'acception générale, tous polymères ou oligomères  
10 organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), des radicaux  
15 hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle. Ils peuvent être par exemple substitués par des groupements  
20 ester ou éther en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ , des groupements aralkyles en  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{60}$ .

Ainsi, la silicone oxyalkylène substituée en  $\alpha$ - $\omega$  utilisable pour le système émulsionnant de l'émulsion selon l'invention est un polymère organosilicié tel que défini ci-dessus, à structure linéaire, substitué aux deux extrémités de la chaîne  
25 principale par des groupements oxyalkylène reliés aux atomes de Si par l'intermédiaire d'un groupement hydrocarboné.

De préférence, la silicone oxyalkylénée substituée en  $\alpha$ - $\omega$  répond à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_p \text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y \text{R}^1$

- 5 où : -  $\text{R}^1$  représente H,  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  
 - p est un entier allant de 1 à 5, x varie de 1 à 100, y varie de 0 à 50,  
 - les unités  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$  et  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$  pouvant être réparties de façon aléatoire ou par blocs,
- 10 - les radicaux  $\text{R}^2$  représentent un radical alkyle en C1-C3 ou un radical phényle,  
 -  $5 \leq m \leq 300$ .

- De préférence, la silicone oxyalkylénée substituée en  $\alpha$ - $\omega$  utilisée selon la présente invention répond à la formule générale (I) pour laquelle tous les radicaux  $\text{R}^2$  sont des radicaux méthyles et :
- 15 - p va de 2 à 4,  
 - x va de 3 à 100,  
 - m va de 50 à 200.

20

De préférence encore, le poids moléculaire moyen de R va de 800 à 2600.

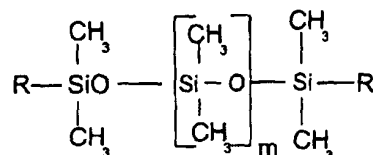
De préférence, le rapport en poids des unités  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  par rapport aux unités  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  va de 100:10 à 20:80.

25

De préférence, ce rapport est d'environ 42/58.

De préférence encore,  $\text{R}^1$  est le groupe méthyle.

De façon plus préférentielle encore, l'émulsion selon l'invention comprend la silicone oxyalkylénée en  $\alpha$ - $\omega$  de formule suivante :



5

dans laquelle :

-  $m = 100$ ,

-  $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_x\text{-(C}_3\text{H}_6\text{O)}_y\text{-CH}_3$ , où  $x$  va de 3 à 100,  $y$  va de 1 à 50, le rapport en poids du nombre de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  sur le nombre de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  étant d'environ

10 42/58, le poids moléculaire moyen de  $\text{R}$  allant de 800 à 1000.

La silicone oxyalkylénée substituée en  $\alpha$ - $\omega$  telle que définie ci-dessus est utilisée selon l'invention en une proportion allant de 0,1 à 30 % de préférence de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

15

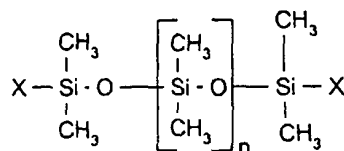
Parmi les produits du commerce pouvant contenir tout ou partie des silicones oxyalkylénés substitués en  $\alpha$ - $\omega$  utilisables selon l'invention comme émulsionnant, on peut citer notamment ceux vendus sous les dénominations de "Abil EM 97" par la Société Goldschmidt, ou encore de "KF 6009", "X22-4350",  
20 "X22-4349" ou "KF 6008" par la Société Shin Etsu.

La phase grasse des émulsions selon l'invention comprend au moins une huile de silicone, volatile ou non.

25 L'huile de silicone utilisable selon l'invention peut être un polydiorganosiloxane linéaire, éventuellement fonctionnalisé, ou cyclique ou un organopolysiloxane éventuellement réticulé ou un mélange de ceux-ci.



Les polydiorganosiloxanes linéaires éventuellement fonctionnalisés utilisables selon l'invention répondent à la formule générale suivante :



5

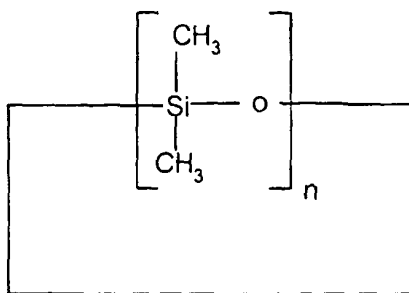
dans laquelle :

- X est -CH<sub>3</sub> ou OH, et
- 10 - n est un entier allant de 0 à 2000.

Parmi ceux-ci, on citera notamment les produits vendus sous la dénomination de "AK" par la Société WACKER, "SF" par la Société GENERAL ELECTRIC et "ABIL" par la Société GOLDSCHMIDT, tel que le produit "Abil 10".

15

Comme polydiorganosiloxanes cycliques selon l'invention, on peut utiliser, seuls ou en mélange, des cyclométhicones de formule :



20

dans laquelle :

- n est un nombre entier de 3 à 8.

Parmi les cyclométhicones particulièrement préférées, on citera le cyclotétradiméthylsiloxane ( $n = 4$ ), le cyclopentadiméthylsiloxane ( $n = 5$ ), et le cyclohexadiméthylsiloxane ( $n = 6$ ).

- 5 On peut notamment utiliser les produits vendus sous les dénominations de "DC Fluid 244", "DC Fluid 245", "DC FLuid 344 et "DC Fluid 345" par la Société Dow Corning.

- 10 D'autres cyclométhicones utilisables selon l'invention sont celles vendues sous les dénominations de "Abil K4" par la Société GOLDSCHMIDT ; sous les dénominations de "Silbione 70045 V2" et de "Silbione Huile 70045 V5" par la Société RHONE POULENC ; ainsi que sous les dénominations de "Volatil Silicone 7158" et de "Volatil Silicone 7207" par la Société UNION CARBIDE.

- 15 De préférence, on utilise les huiles de silicone volatiles, dont les cyclométhicones.

Tel qu'indiqué ci-dessus, l'huile de silicone utilisée selon l'invention est de préférence présente en une proportion d'au moins 5 % et de préférence allant de 25 à 45 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

20

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre d'autres composés siliconés.

- 25 Parmi ces composés siliconés, on peut citer les polyalkyl( $C_1$ - $C_{20}$ )siloxanes, dont les huiles de silicone phénylées, ainsi que les gommés de silicones et les cires de silicone.

- 30 Les gommés de silicone utilisables dans la composition de l'invention peuvent être des polysiloxanes de masse moléculaire élevée, de l'ordre de 200 000 à 1 000 000 et de viscosité supérieure à 500 000 mPa.s. Elles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec un solvant tel qu'une huile polydiméthylsiloxane ou polyphénylsiloxane, ou une cyclométhicone.

Les gommes peuvent être présentes jusqu'à 5 % en poids de matière active dans la composition finale, de préférence jusqu'à 1 %.

- 5 De préférence encore, la composition selon l'invention est substantiellement exempte de gomme de silicone.

Les cires de silicone utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des polysiloxanes linéaires substitués. On peut citer, par exemple, les cires de  
10 silicone polyéther, les alkyl ou alkoxy-diméthicones ayant de 16 à 45 atomes de carbone. Ces cires de silicone peuvent être présentes à raison de 0 à 15 % en poids dans la composition finale, de préférence à raison de 2 à 10 %.

Les émulsions selon l'invention peuvent également comprendre des résines de  
15 silicone comprenant une combinaison des unités  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$  et  $SiO_{4/2}$ .

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre des corps gras non siliconés dont des corps gras pâteux, des gommes et des cires d'origine  
20 végétale, minérale, animale ou synthétique.

On peut définir les composés gras pâteux à l'aide d'au moins une des propriétés physico-chimiques suivantes :

- 25 - une viscosité de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), mesurée à 40 °C avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile MS-r3 ou MS-r4 à la fréquence de 60 Hz,  
- un point de fusion de 25-70 °C, de préférence 25-55 °C.
- 30 Comme cires utilisables dans l'invention, on peut citer les cires d'origine animale comme la lanoline, la cire d'abeilles, le spermaceti, les dérivés de la lanoline tels que les alcools de lanoline, la lanoline hydrogénée, hydroxylée ou acétylée, les

acides gras de la lanoline et l'alcool de lanoline acétylée ; les cires d'origine végétale telles que la cire de Carnauba, de Candellila, de kapok, d'Ouricury, de riz, de jojoba hydrogénée, d'Alfa, du Japon ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre ou encore le beurre de cacao ; les cires minérales par exemple de  
5 paraffine, de montan, de lignite, de pétrolatum, de vaseline ou les cires microcristallines, la cérésine, l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch et les esters linéaires résultant de la réaction d'un acide carboxylique saturé en  $C_{10}$  à  $C_{40}$  et d'un alcool saturé en  $C_{10}$  à  $C_{40}$  comme le myristate de myristyle. On peut aussi  
10 utiliser l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, les lanolates ou stéarates de calcium, l'huile de ricin, de palme, de coco, de tournesol ou de coprah hydrogénée.

La phase grasse de l'émulsion E/H selon l'invention peut comprendre une ou des huile(s) hydrocarbonée(s) dans une proportion allant jusqu'à 40 % en poids par  
15 rapport au poids total de la phase grasse de l'émulsion.

Comme huile hydrocarbonée, on citera : toute huile (ou mélange d'huiles) fluide stable à la température d'utilisation habituelle des produits cosmétiques, pharmaceutiques, hygiéniques telles que les huiles d'origine végétale ou animale,  
20 minérale ou synthétique, les huiles fluorées et les triglycérides d'acides gras en  $C_{12}$ - $C_{18}$ .

Parmi les huiles d'origine végétale ou animale, modifiées ou non, on peut citer par exemple l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive,  
25 l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau (d'abricot), l'huile de calophyllum.

30 Parmi les huiles d'origine minérale, on peut citer par exemple l'huile de paraffine.

Parmi les huiles synthétiques, on peut citer notamment les isoparaffines volatiles ou non et les poly-isobutènes.

5 Ces corps gras peuvent en particulier être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés souhaitées, par exemple en consistance ou en texture. Ils sont de préférence utilisés à une teneur inférieure ou égale à 7 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, afin de conserver les propriétés avantageuses de l'émulsion utilisée selon l'invention.

10 Parmi les autres adjuvants liposolubles que l'on peut incorporer à la phase grasse, on peut citer les filtres U.V. lipophiles, les vitamines lipophiles, les antioxydants et les parfums, les céramides.

15 La phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention peut comprendre de l'eau ou une eau florale telle que l'eau de bleuet.

En outre, la phase aqueuse peut comprendre de 0 % à 14 % en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, d'un monoalcool inférieur en  $C_2-C_6$  et/ou d'un polyol tel que le glycérol, le butylèneglycol, l'isoprèneglycol, le propylèneglycol.

20

La phase aqueuse peut également renfermer des adjuvants communément utilisés dans les émulsions E/H cosmétiques. On citera par exemple les lubrifiants, les agents hydratants, tels que le glycérol et le propylène glycol, les oligo-éléments, les filtres UV hydrophiles, les polysaccharides ainsi que des électrolytes tels que NaCl ou  $MgSO_4$ . Elle peut également comprendre des principes actifs tels que des extraits végétaux, des extraits bactériens, des protéines ou leurs hydrolysats et notamment des hydrolysats de collagène ou d'élastine.

30 Ces principes actifs peuvent être présents en une proportion comprise entre 1 et 15 %.

Selon la texture désirée pour l'émulsion selon l'invention, la proportion de la phase aqueuse dispersée peut aller de 35 % à 80 %.

5 D'une manière générale, l'émulsion selon l'invention peut comprendre de 30 % à 55 % en poids de phase grasse, de 5 % à 12 % en poids de tensioactif, et de 35 % à 75 % en poids de phase aqueuse.

En outre, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs cotensioactifs, un ou plusieurs agents épaississants dans des concentrations  
10 préférentielles allant de 0 à 6 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

L'agent épaississant peut être choisi parmi les argiles modifiées telles que le silicate de magnésium modifié (bentone gel VS38 de RHEOX), l'hectorite modifiée par le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium (bentone 38 CE de RHEOX).  
15

De préférence, l'émulsion selon l'invention est substantiellement exempte d'agent épaississant.

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre une phase particulière  
20 qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

Les pigments peuvent être présents dans l'émulsion à raison de 0-20 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence à raison de 2-15 %. Ils  
25 peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, les nacres telles que le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré. Parmi les pigments  
30 organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent également présenter une surface hydrophobe ou peuvent être traités de manière à rendre leur surface

hydrophobe ; ce traitement peut être effectué selon les méthodes connues de l'homme du métier ; les pigments peuvent notamment être enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes et/ou des acides aminés. Les pigments enrobés peuvent également  
5 être traités afin de rendre leur surface hydrophile.

Parmi les pigments enrobés, on peut citer notamment les pigments vendus sous la dénomination de "Covasil" par la Société WACKER (pigments au triisostéaroyltitanate).

10

Les pigments ainsi enrobés peuvent être incorporés dans l'émulsion selon l'invention en une proportion allant de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

15 Les charges, qui peuvent être présentes dans l'émulsion à raison de 0-20 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence 0-10 %, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, le Téflon, l'amidon, la nacre naturelle, le nitrure de bore, les microsphères telles que l'Expancel (Nobel Industrie), les microéponges  
20 telles que le polytrap (Dow Corning). De préférence, on utilise des charges sphériques dont la taille est inférieure à 25  $\mu\text{m}$  telles que les poudres de polyéthylène, les poudres de Nylon, les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba), les microsphères de silice, ces charges pouvant contribuer à améliorer les propriétés non transfert des émulsions de l'invention.

25

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre un composé filmogène.

Ainsi, l'émulsion selon l'invention peut comprendre des polymères en dispersion aqueuse, comme par exemple des polymères acryliques, polyesters et/ou  
30 polyuréthannes en dispersion aqueuse. Par exemple, la composition peut comprendre un copolymère acétate de vinyle/p-tertio-butyl-benzoate de vinyl/acide crotonique en dispersion aqueuse partiellement neutralisé, stabilisé.

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre une dispersion de particules de polymère dans un milieu non aqueux, comme décrit par exemple dans le document EP 749747.

5

L'émulsion selon l'invention peut comprendre en outre un milieu cosmétiquement, pharmaceutiquement ou hygiéniquement acceptable. Elle peut comprendre alors tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, pharmaceutique ou hygiénique, tels que des antioxydants, des colorants, des parfums, des huiles  
10 essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des sphingolipides, des polymères liposolubles notamment hydrocarbonés, tels que le polybutène, les polyalkylènes, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras.

15 Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0-10% en poids.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés  
20 avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les émulsions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un produit cosmétique et notamment sous la forme d'un produit de soin pour le corps et/ou le  
25 visage et/ou le cuir chevelu ou bien encore d'un produit de maquillage, en particulier un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un eye-liner, un mascara ou un rouge à lèvres.

Elles peuvent également se présenter sous forme non colorée, contenant  
30 éventuellement des actifs cosmétiques. L'émulsion selon l'invention peut être sous forme d'une émulsion épaissie, d'une émulsion fluide, d'une crème, d'un lait ou d'un sérum, susceptible d'être utilisé comme produit de soin ou solaire.



Les émulsions selon l'invention ont une viscosité allant de 100 cps à 200 poises, cette viscosité étant mesurée à 25 °C à un taux de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>.

- 5 Par exemple, cette viscosité peut être mesurée sur un Rhéomat 180 de METTLER en utilisant le module 2.

De préférence, cette viscosité va de 150 cps à 50 poises, cette viscosité étant mesurée à 25 °C à un taux de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>.

10

Les compositions selon l'invention présentent l'avantage d'être à la fois fluides et particulièrement stables.

- Le procédé de préparation des émulsions selon l'invention consiste : (a) en un premier temps, à chauffer la phase grasse contenant le système émulsionnant jusqu'à une température suffisante pour fondre tous les constituants, de préférence entre 60 et 85 °C puis à y incorporer les adjuvants liposolubles additionnels éventuels, et (b) en un deuxième temps, après refroidissement de la phase grasse entre 40 et 60 °C, à ajouter la phase aqueuse, portée à la même température, à la phase grasse sous faible agitation et de manière lente, puis lorsque la température est revenue à environ 25 °C, à soumettre alors la préparation à une forte agitation.
- 15
- 20

- Cette deuxième étape peut être également réalisée par addition sous vive agitation de la phase aqueuse à la phase grasse, la phase aqueuse étant portée à la même température que la phase grasse.
- 25

- On va maintenant donner à titre d'illustration, plusieurs exemples de compositions cosmétiques sous forme d'émulsions E/H. Dans les exemples qui suivent, les quantités sont données en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30

**EXEMPLE COMPARATIF :**

- 5 La Demanderesse a réalisé les deux émulsions A et B suivantes de viscosités similaires (~ 500 cps à  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ). Ces viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre RM180 Rhéomat (Rheometric Scientific) de Mobile 2, à la température de  $25^{\circ}\text{C}$  et au taux de cisaillement  $200\text{s}^{-1}$ , au temps  $t = 10$  minutes.
- 10 L'émulsion A comprend une silicone oxyalkylénée en  $\alpha-\omega$  conforme à l'invention. L'émulsion B comprend une silicone oxyalkylénée dont les groupes oxyalkylénés ne sont pas aux extrémités de la chaîne siliconée mais pendants à cette chaîne. L'émulsion B comprend également des agents épaississants (diphényl diméthicone et hectorite) pour obtenir la viscosité désirée.

15

**Emulsion A** (conforme à l'invention) :

	- mélange silicone oxyéthylénée oxypropylénée substituée en $\alpha-\omega$ /cyclométhicone (85/15) vendu sous la dénomination commerciale "Abil EM 97" par la Société Goldschmidt	6	%
	- isostéaryl diglycéril succinate vendu sous la dénomination commerciale "Imwitor 780 K" par la Société Hüls	2	%
	- cyclométhicone	25	%
	- isododécane	4,55	%
25	- pigment	10	%
	- poudre de Nylon	8	%
	- copolymère acétate de vinyle/p-tertio-butyl-benzoate de vinyl/acide crotonique en dispersion aqueuse partiellement neutralisé, stabilisé	20	%
30	- adipate de diisopropyle	1	%
	- eau	qs 100	%

Emulsion B (comparative) :

	- silicone à groupements alkyle, oxyéthylène et oxypropylène		
5	pendants dans un mélange polyglycéryl-4-isostéarate et hexyl laurate vendue sous la dénomination commerciale "Abil WE 09" par la Société Goldschmidt	9	%
	- mélange stéarate de glycol acétylé et tristéarine vendu sous la dénomination commerciale "Unitwix" par la Société Guardian	0,5	%
10	- cyclométhicone	25	%
	- diphényl diméthicone	6	%
	- isododécane	4,55	%
	- hectorite	4	%
	- pigment	10	%
15	- poudre de Nylon	8	%
	- copolymère acétate de vinyle/p-tertio-butyl-benzoate de vinyl/acide crotonique en dispersion aqueuse partiellement neutralisé, stabilisé	20	%
	- adipate de diisopropyle	1	%
20	- eau	qs 100	%

Ces émulsions ont été obtenues selon le procédé de préparation suivant :

- 25 - on prédisperse les pigments dans une partie de la cyclométhicone.
- On homogénéise le reste d'huile avec les tensioactifs (à 40-50 °C pour l'émulsion B, à froid pour l'émulsion A).
- 30 - On laisse refroidir. On a ajouté les pigments dans ce mélange, la poudre de nylon, (et l'hectorite modifiée précongelée dans un peu d'isododécane, pour l'émulsion B).

- On a ajouté l'ensemble de la phase aqueuse dans la phase grasse précédente, sous agitation lente d'abord, puis à forte puissance pendant 10 minutes.

- 5 - On a ajouté, sous agitation lente, le copolymère et l'adipate de diisopropyle.

Ces deux fonds de teint ont une texture crémeuse, légère et douce. Leur application sur la peau est facile et donne à la peau un aspect velouté. Le toucher est très doux. Le confort est bon.

1°) Evaluation de la stabilité :

15

L'émulsion A selon l'invention présente une meilleure stabilité après 1 mois à  $T^{\circ} = 45^{\circ}\text{C}$  que l'émulsion B (pour l'émulsion B, on observe un fort relargage d'huile en surface de l'émulsion ainsi que de nombreux signes de lâchage de l'émulsion et de réagglomération des pigments au microscope) et ce, même en l'absence de composés stabilisants tels que la gomme de silicone (diphényl diméthicone) et l'hectorite qui sont présents dans l'émulsion B.

20

2°) Evaluation de la résistance au transfert :

25

La Demanderesse a évalué la résistance au transfert de ces deux compositions de la manière suivante : les émulsions A et B ont été appliquées comparativement par demi-cou sur un panel de 6 personnes. Puis on a laissé sécher les produits pendant 10 minutes. Ont ensuite été appliquées des collerettes pendant 30 minutes sur chaque demi-cou.

30

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Transfert	Emulsion A (invention)	Emulsion B (comparative)
Nul 0		
Traces 1		
Traces + 2		
Léger 3	3	
Léger + 4	1	1
Moyen 5	2	4
Moyen + 6		1
Important 7		
<b>SCORE (moyenne)</b>	<b>3,8</b>	<b>5</b>

- Il ressort clairement du tableau ci-dessus que pour une viscosité similaire la composition selon l'invention qui comprend la silicone oxyalkylénée particulière de l'invention transfère moins qu'une émulsion de l'état de la technique comprenant une silicone oxyalkylénée non conforme à celle de l'invention et des agents épaississants. Ainsi, l'émulsion selon l'invention permet d'obtenir une composition cosmétique fluide, stable et qui transfère peu, même sans la présence d'agents épaississants comme la diphényl diméthicone ou l'hectorite.

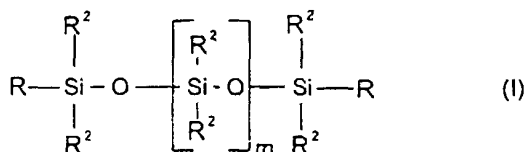
## REVENDECATIONS

1. Emulsion eau-dans-huile, comprenant une phase aqueuse et une phase grasse comprenant une huile de silicone, caractérisée par le fait qu'elle comprend  
 5 au moins une silicone oxyalkylénée substituée en  $\alpha$ - $\omega$ , la composition ayant une viscosité allant de 100 cps à 200 poises, cette viscosité étant mesurée à 25 °C à un taux de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>.

2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle a une  
 10 viscosité allant de 150 cps à 50 poises, cette viscosité étant mesurée à 25 °C à un taux de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>.

3. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la silicone oxyalkylénée répond à la formule (I) suivante :

15



dans laquelle : R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub> R<sup>1</sup>

20

où : - R<sup>1</sup> représente H, CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

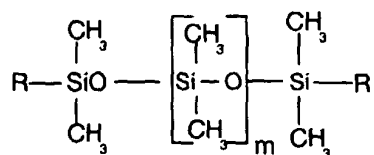
- p est un entier allant de 1 à 5, x varie de 1 à 100, y varie de 0 à 50,
- les unités (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) et (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) pouvant être réparties de façon aléatoire ou par blocs,

25

- les radicaux R<sup>2</sup> représentent un radical alkyle en C1-C3 ou un radical phényle,

- 5 ≤ m ≤ 300.

4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le fait que tous les radicaux  $R^2$  sont des radicaux méthyles et :
- p va de 2 à 4,
  - x va de 3 à 100,
- 5 - m va de 50 à 200.
5. Emulsion selon la revendication 3 ou 4, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen de R va de 800 à 2600.
- 10 6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que le rapport en poids des unités  $C_2H_4O$  par rapport aux unités  $C_3H_6O$  va de 100:10 à 20:80.
7. Emulsion selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ce rapport est
- 15 d'environ 42/58.
8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée par le fait que  $R^1$  est le groupe méthyle.
- 20 9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone oxyalkylénée répond à la formule suivante :



- 25 dans laquelle :
- m = 100,
  - $R = (CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-CH_3$ , où x va de 3 à 100, y va de 1 à 50, le rapport en poids du nombre de  $C_2H_4O$  sur le nombre de  $C_3H_6O$  étant d'environ 42/58, le poids moléculaire moyen de R allant de 800 à 1000.

10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone est présente dans la composition en une proportion allant de 0,1 à 30 %, de préférence de 0,5 à 10 %, en poids par rapport  
5 au poids total de l'émulsion.
11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est choisie parmi les polydiorganosiloxanes linéaires, éventuellement fonctionnalisés, ou cycliques ou les organopolysiloxanes  
10 éventuellement réticulés ou un mélange de ceux-ci.
12. Emulsion selon la revendication 11, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est polydiorganosiloxane cyclique.
13. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que l'huile de silicone est présente en une proportion d'au moins 5 % et de préférence allant de 25 à 45 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.  
15
14. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un corps gras non siliconé choisi parmi  
20 des corps gras pâteux, des gommes, des cires et des huiles d'origine végétale, minérale, animale ou synthétique.
15. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins une charge choisie parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, le Téflon, l'amidon, la nacre naturelle, le nitrure de bore, les microsphères, les microéponges, les poudres de polyéthylène, les poudres de Nylon, les microbilles de résine de silicone, les microsphères de silice.  
25
16. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un composé filmogène.  
30



17. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est substantiellement exempte d'agent épaississant.

18. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle est substantiellement exempte de gomme de silicone.

19. Composition à usage cosmétique, dermatologique, pharmaceutique ou hygiénique, caractérisée par le fait qu'elle comprend une émulsion telle que définie à l'une des revendications 1 à 18.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'elle est sous la forme d'un produit cosmétique et notamment sous la forme d'un produit de soin pour le corps et/ou le visage et/ou le cuir chevelu ou bien encore d'un produit de maquillage, en particulier un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un eye-liner, un mascara ou un rouge à lèvres.

21. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'elle est sous forme d'une émulsion épaissie, d'une émulsion fluide, d'une crème, d'un lait ou d'un sérum.

22. Procédé de traitement non thérapeutique de la peau et/ou des fibres kératiniques, notamment un procédé de maquillage, consistant à appliquer sur la peau et/ou sur les fibres kératiniques une émulsion et/ou une composition telles que définies à l'une quelconque des revendications 1 à 21.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 554312  
FR 9803761

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Week 8644 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-288910 XP002090853 "Emulsifier compsns. esp. for treating silicone oil - obtd. by treating organic modified clay mineral polyoxyalkylene modified organo polysiloxane" & JP 61 212321 A (SHISEIDO) , 20 septembre 1986 * abrégé *	1,3
A	EP 0 819 426 A (TH. GOLDSCHMIDT) 21 janvier 1998 * page 5, ligne 40 - page 7, ligne 45; revendication 1 *	1,3
A	EP 0 373 661 A (KAO) 20 juin 1990 * revendication 1 *	1
A	EP 0 583 130 A (DOW CORNING) 16 février 1994 * revendications 1,2 *	1,19
D,A	EP 0 612 517 A (L'OREAL) 31 août 1994 * revendication 1 *	1
D,A	EP 0 331 833 A (SHISEIDO) 13 septembre 1989 * revendication 1 *	1,3
A	EP 0 796 615 A (L'OREAL) 24 septembre 1997 * page 6, ligne 11; revendications 1,17 *	1,3
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
22 janvier 1999		Voyiazoglou, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		